

УДК: 539.538

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНОСТИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЛАЖНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

© 2005 М.В. Васильев, В.А. Ильин

Петрозаводский государственный университет

Поступила в редакцию: 13.10.04

Измерена действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' содержащих влагу дисперсных систем на частоте 20 ГГц в диапазоне температур 100—300 К. В качестве дисперсионной среды были выбраны слюда крупного и мелкого помола, силикагель, порошок синтетического алмаза и кварц с дисперсностью ≤ 50 мкм. На части графиков наблюдалось аномальное возрастание ϵ' . Анализируя полученные экспериментальные результаты можно сделать вывод, что неоднородность изменения $\epsilon'(t)$ для дисперсных сред на основе разных веществ вызвана одним и тем же эффектом возникновения сегнетоэлектрического льда. Для его возникновения требуется одновременное выполнение двух условий: наличие пленки связанной воды определенной толщины, на что оказывает влияние влажность и размер гранул, и кристаллическая структура гранул, близкая к гексагональной.

Исследование содержащих воду дисперсных сред (ДС) является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Лед, образующийся из связанной воды в ДС, в зависимости от ряда факторов (размеров частиц, их кристаллической структуры, толщины пленки связанной воды, из которой образуется лед и т.п.) может кристаллизоваться в нескольких различных модификациях. При этом должны наблюдаться фазовые переходы, которые ранее были известны только для объемного льда [1] и реализовались в условиях высоких давлений и криогенных температур. В частности, в ДС на основе кварца температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ свидетельствует о появлении сегнетоэлектрической фазы льда в квазидвумерных пленках связанной воды на поверхности гранул [2].

В образовании этой модификации льда, несомненно, наличие структурирующего действия кристаллической структуры поверхности гранул кварца, которое определяет давление в пленке связанной воды. Для детального изучения данного эффекта необходимо исследовать зависимость диэлектрической проницаемости в первую очередь от кристаллической структуры и дисперсности гранул ДС. Из большого количества

веществ, потенциально подходящих для такого исследования, нами были выбраны слюда крупного и мелкого помола, силикагель, порошок синтетического алмаза и кварц с дисперсностью ≤ 50 мкм.

Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' измерялась волноводным методом короткого замыкания и холостого хода на частоте 20 ГГц в диапазоне температур 100—300 К [3]. Результаты измерений показаны на рисунке.

Почти на всех графиках наблюдается резкий спад $\epsilon'(t)$ в области 0 °С, что соответствует фазовому переходу свободная вода-лед. В то же время, на графике, соответствующем ДС на основе силикагеля, подобное явление отсутствует. Указанный факт связан с тем, что в силикагеле практически вся влага является связанной, и ее физические свойства (в том числе и температура замерзания) отличаются от свойств свободной воды.

Основной целью работы являлось исследование зависимостей $\epsilon'(t)$ в низкотемпературной (–30...–180 °С) области. Пики на этих зависимостях свидетельствуют о наличии в исследуемых ДС фазовых переходов. Рассмотрим последовательно низкотемпературное поведение диэ-

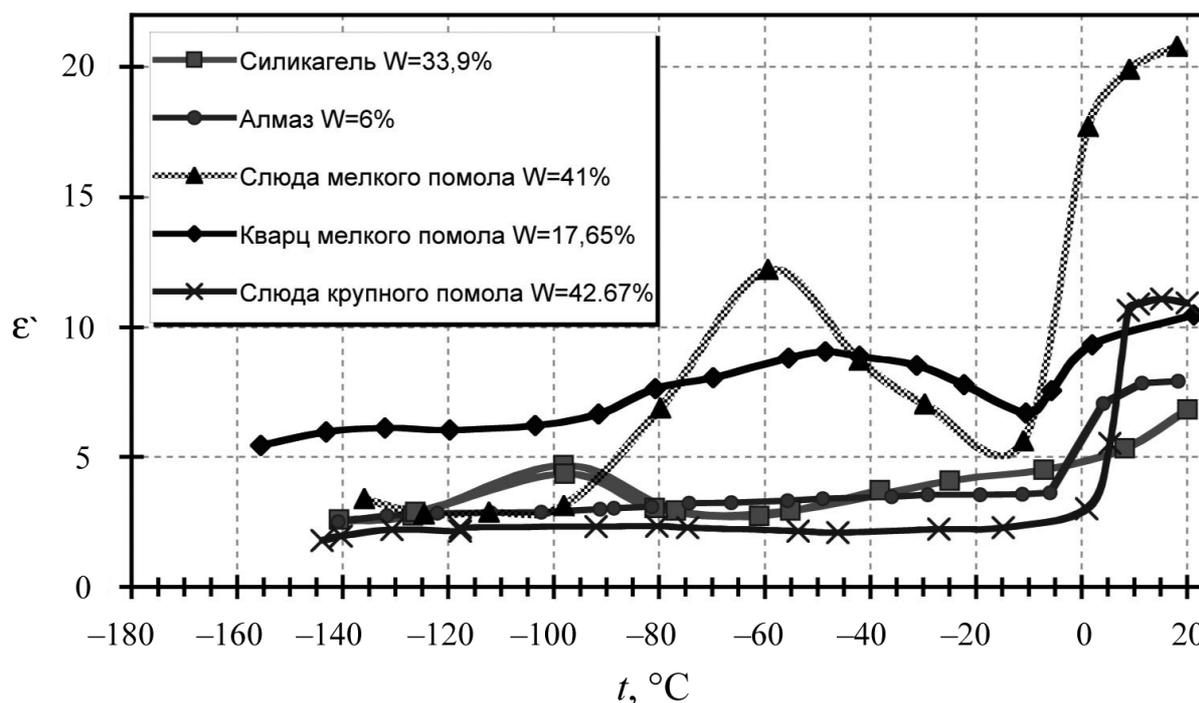


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ДС на основе различных материалов

лектрической проницаемости в ДС на основе различных материалов. При этом мы не будем обсуждать влияние влажности W на ϵ' , выбирая каждый раз только то значение W , при котором наиболее вероятно появление неоднородностей (пиков, ступенек и т.п.) на температурной зависимости.

На графике, соответствующем ДС на основе искусственного алмаза, особенности в низкотемпературной области $\epsilon'(t)$ отсутствуют. Впрочем, этого и следовало ожидать, так как алмаз — гидрофобный материал, поэтому в ДС на его основе практически отсутствует связанная вода. Полученные результаты являются дополнительным подтверждением того, что особенности на температурной зависимости диэлектрической проницаемости связаны именно с наличием пленок связанной воды на поверхности гранул ДС.

Об этом свидетельствует также исследование диэлектрической проницаемости силикагеля, вещества с сильно развитой поверхностью и, тем самым, со значительным количеством связанной воды. На кривой $\epsilon'(t)$ в ДС на основе силикагеля виден пик при температуре $\sim -100^\circ\text{C}$. Силикагель является аморфным веществом, что, по мнению авторов [2], не способствует образованию сегнетоэлектрических модифика-

ций льда. Тем не менее, благодаря значительному количеству связанной воды (влажность $\sim 34\%$), они все-таки образуются в количестве, достаточном для обнаружения использованным нами методом.

Близкая ситуация наблюдается и в ДС на основе слюды. Слюда отличается, прежде всего, тем, что большая часть поверхности ее гранул является плоской и атомарно гладкой. Поэтому при ее крупном помоле давление в пленке связанной воды оказывается малым, недостаточным для образования сегнетоэлектрических модификаций льда, что и проявляется в эксперименте. Иная ситуация наблюдается при мелком помоле слюды. Здесь большую часть суммарной поверхности, на которой образуются пленки связанной воды, занимают торцевые части гранул. Их конфигурация обеспечивает достаточно высокие давления в пленках. Образование сегнетоэлектрических модификаций льда в этом случае весьма вероятно. Эксперимент подтверждает данное предположение: на кривой $\epsilon'(t)$ для ДС на основе слюды мелкого помола при влажности 41% наблюдается ярко выраженный пик, вершина которого приходится на температуру $\sim -60^\circ\text{C}$.

В ДС на основе мелкодисперсного кварца проявляется пик на кривой $\epsilon'(t)$, возникающий, как и

в [2], при температуре ~ -100 °С, хотя и меньший по интенсивности.

Анализируя полученные экспериментальные результаты можно сделать вывод, что неоднородность изменения $\varepsilon'(t)$ для ДС на основе разных веществ вызвана одним и тем же эффектом возникновения сегнетоэлектрического льда, и его возникновение возможно при одновременном выполнении двух условий: наличии пленки связанной воды определенной толщины и кристаллической структуры гранул ДС, близкой к гексагональной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маэно Н.* Наука о льде. М.: Мир. 1988.
2. *Ильин В.А., Бахтина Е.Ю., Ешевский О.Ю., Фролов А.В.* Особенности фазовых переходов в пленках связанной воды на поверхности гранул дисперсных систем // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 136.
3. *Бахтина Е.Ю., Ильин В.А.* Установка для исследования диэлектрических свойств почв при криогенных температурах // Учебн. экспер. в высш. школе. 1997. № 1. С. 52.